

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/51182 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 53/86**,  
B01J 29/06, C01B 21/40

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-  
Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00157

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Januar 2001 (09.01.2001)

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Mein-  
hard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund  
(DE). **MAURER, Rainer** [DE/DE]; Martinstrasse 14,  
58332 Schwelm (DE). **TUREK, Thomas** [DE/DE]; Math-  
ystrasse 35, 76133 Karlsruhe (DE). **KÖGEL, Markus**  
[DE/DE]; Pappelweg 2, 67354 Römerberg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

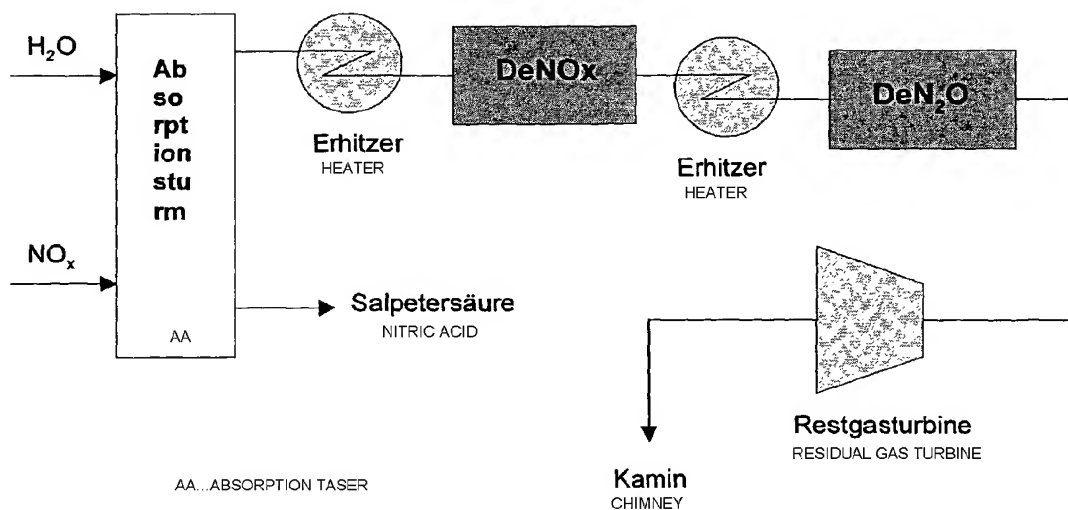
(30) Angaben zur Priorität:  
100 01 541.7 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE

(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 111326,  
60048 Frankfurt am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE REMOVAL OF NO<sub>x</sub> AND N<sub>2</sub>O FROM THE RESIDUAL GAS IN NITRIC ACID PRODUCTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NO<sub>x</sub> UND N<sub>2</sub>O AUS DEM RESTGAS DER SALPETERSÄURE-  
PRODUKTION



(57) Abstract: A method for the removal of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O from the residual gas in nitric acid production is disclosed. The method comprises passing the residual gases leaving the absorption tower, through a two-stage combination before introduction into the residual gas turbine. In the first stage the NO<sub>x</sub> content of the gas is reduced and in the second stage the N<sub>2</sub>O content is reduced. The NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O ratio, before entry into the second stage, is in the range from 0,001 to 0,5 and said gas is brought into contact with a catalyst in the second stage. Said catalyst comprises essentially one or several iron-loaded zeolites.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung der NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion. Das Verfahren umfasst die Führung des den Absorptionsturm verlassenden Restgases vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen. Dabei wird in der ersten Stufe der NO<sub>x</sub>-Gehalt und in der zweiten Stufe der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gases reduziert, das NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe liegt im Bereich von 0,001 bis 0,5 und dieses Gas wird in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

WO 01/51182 A1



(81) **Bestimmungsstaaten** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

5

Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion.

15

Bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure HNO<sub>3</sub> durch die katalytische Verbrennung von Ammoniak resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (zusammen bezeichnet als NO<sub>x</sub>) sowie Lachgas N<sub>2</sub>O beladenes Abgas. Während NO und NO<sub>2</sub> seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt.

20

Nach Reduzierung der Lachgasemissionen der Adipinsäureindustrie stellt die Salpetersäureproduktion die größte Quelle industrieller Lachgasemissionen dar. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der Salpetersäureproduktion zu reduzieren.

25

30

Zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> aus dem Abgas der Salpetersäureproduktion bestehen zahlreiche Verfahrensvarianten (hier bezeichnet als DeNO<sub>x</sub>-Stufe), wie chemische Wäsche, Adsorptionsverfahren oder katalytische Reduktionsverfahren. Eine Übersicht ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) (D1) gegeben. Hervorzuheben ist dabei die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, welche je nach Katalysator bei Temperaturen

von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen kann und einen NO<sub>x</sub>-Abbau von mehr als 90% ermöglicht. Sie ist die meist genutzte Variante der NO<sub>x</sub>-Minderung bei der Salpetersäureproduktion, führt aber, wie auch die übrigen Varianten, nicht zu einer Minderung des N<sub>2</sub>O-Gehaltes.

5

Hierzu ist nach heutigem Stand der Technik eine gesonderte, zweite Katalysatorstufe notwendig, die in geeigneter Weise mit der DeNO<sub>x</sub>-Stufe kombiniert wird.

10

Diese Überlegung ist beispielsweise Grundlage eines in US-A-5,200,162 beschriebenen Verfahrens, welche die Zersetzung von N<sub>2</sub>O in einem ebenfalls NO<sub>x</sub> enthaltenden Abgas nachgeschaltet einer DeNO<sub>x</sub>-Stufe beansprucht. Dabei wird zumindest ein Teilstrom des Abgases, welches die N<sub>2</sub>O-Zersetzungsstufe verläßt, abgekühlt und in diese zurückgeführt, um eine Überhitzung dieser Stufe aufgrund der Exothermie der N<sub>2</sub>O-Zersetzung zu vermeiden. Die Erfindung bezieht sich auf Abgase mit einem N<sub>2</sub>O-Gehalt bis zu 35Vol%, also beispielsweise auf Abgase der Adipinsäureherstellung.

15

20

Ein von Shell präsentiertes Verfahren beschreibt die integrierte Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O im Restgas der Salpetersäureproduktion (Clark, D.M.; Maaskant, O.L.; Crocker, M., The Shell DeNO<sub>x</sub> System: A novel and cost effective NO<sub>x</sub> removal technology as applied in nitric acid manufacture and associated processes, presented at Nitrogen '97, in Geneva, 9-11<sup>th</sup> February 1997, (D2)).

25

Das Shell Reaktor System basiert auf einem sogenannten Lateral-Flow-Reaktor-Prinzip, wobei die DeNO<sub>x</sub> -Stufe schon bei relativ geringen Temperaturen (ab 120°C) arbeitet. Zur Entfernung von N<sub>2</sub>O wird ein amorpher Metalloxidkatalysator verwendet.

30

Bei einer Anordnung entsprechender Katalysatoren im Restgas, welches den Absorptionsturm mit einer Temperatur von 20-30°C verläßt, ist das Fenster möglicher Arbeitstemperaturen durch die Betriebstemperatur der Restgasturbine vorgegeben.

Die Restgasturbine nämlich sollte aus technischer und wirtschaftlicher Sicht des Gesamtprozesses am vorteilhaftesten bei Eintrittstemperaturen  $<550^{\circ}\text{C}$  und möglichst hohen  $\Delta T$  und  $\Delta p$  betrieben werden.

- 5 Dies ist insbesondere für die Beseitigung von  $\text{N}_2\text{O}$  von Bedeutung, da hierfür nach dem heutigen Stand der Technik deutlich höhere Temperaturen als bei der katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  notwendig sind. Die Wirtschaftlichkeit dieser Option ist daher an eine ausreichende Katalysatoraktivität geknüpft.
- 10 Eine Übersicht über die zahlreichen Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zur Zersetzung und Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde wird in Kapteijn F.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64, (D3) gegeben.
- 15 Als besonders geeignet zur Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  erscheinen u.a. metallausgetauschte Zeolith-Katalysatoren (US-A-5,171,533).

Die hier verwendeten Zeolithe werden durch Ionenaustausch in einer wässrigen, Metallsalze enthaltenden Lösung hergestellt. Zum Ionenaustausch werden Metalle aus  
20 der Gruppe: Kupfer, Kobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Palladium verwendet. Die Kupfer-Zeolithe sind sehr empfindlich gegenüber Wasserdampf und büßen unter solchen Bedingungen schnell ihre Aktivität ein (M.; Sandoval, V.H.; Schwieger, W.; Tissler, A.; Turek, T., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 878-882, (D5)), während die anderen hier aufgeführten Metalle relativ kostenintensiv sind.

25 Mit einem Eisen-dotierten Zeolith vom Typ Fe-ZSM5 wurde unter entsprechenden Bedingungen, wie in Tabelle 1 in US-A-5,171,533 beschrieben, in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  bei  $450^{\circ}\text{C}$  nur ein 20%iger Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  erreicht.

- 30 Im Falle von Fe-ZSM-5 wird dessen Aktivität zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in Gegenwart entsprechender Mengen  $\text{NO}$  jedoch deutlich erhöht, was auf eine Reaktion unter Bildung von  $\text{NO}_2$  gemäß  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$  zurückgeführt wird, welche von Fe-

ZSM-5 katalysiert wird (Kapteijn F.; Marban, G.; Rodrigueez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Journal of Catalysis 167 (1997) 256-265, (D6); Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodrigueez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, (D7)).

5

Bei Abwesenheit von NO<sub>x</sub> wurde für Cu oder Co-ausgetauschte Zeolithe eine höhere Aktivität festgestellt als bei den entsprechenden Fe-Zeolithen.

10

In den im Stand der Technik präsentierten Darstellungen (D6, D7) zum Abbau von N<sub>2</sub>O in Gegenwart eines Fe-ZSM-5-Katalysators bei 400°C werden üblicherweise äquimolare Mengen NO und N<sub>2</sub>O verwendet. Gemäß D6 und D7 nimmt der Effekt von NO<sub>x</sub> auf den N<sub>2</sub>O-Abbau mit sinkendem NO/N<sub>2</sub>O-Verhältnis beständig ab, so daß bei einem NO/N<sub>2</sub>O-Verhältnis unter 0,5 der N<sub>2</sub>O-Abbau nicht mehr zufriedenstellend ist.

15

Die besten Ergebnisse werden bei einem Molverhältnis NO/N<sub>2</sub>O von 1 oder größer 1 beobachtet.

20

Bei Einsatz eines solchen Katalysators zur N<sub>2</sub>O-Reduktion im Abgas der Salpetersäureproduktion könnte entsprechend den Autoren das gebildete NO<sub>2</sub> in den Prozeß zur Gewinnung von HNO<sub>3</sub> zurückgeführt werden. Die NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Abgas liegen hierbei je nach Verfahrensvariante bei ca. 1000 ppm.

25

Eisenhaltige Zeolithe basierend auf Ferrierit zur Reduktion von N<sub>2</sub>O-haltigen Gasen sind Gegenstand von WO 99/34901. Die hier eingesetzten Katalysatoren enthalten 80-90% Ferrierit sowie weitere bindende Anteile. Der Wasseranteil der zu reduzierenden Gase liegt im Bereich von 0,5 bis 5%. Bei einem Vergleich verschiedener Zeolith-Typen wurden mit Zeolithen vom FER (Ferrierit)-Typ beim Abbau von N<sub>2</sub>O bei Temperaturen von 375 bis 400°C die besten Ergebnisse erzielt (97% N<sub>2</sub>O-Abbau bei 375°C und NO/N<sub>2</sub>O = 1). Ein wesentlich geringerer Abbau wurde bei Verwendung von Zeolithen vom Pentasil (MFI)- oder Mordenit (MOR)-Typ beobachtet. Bei eisenhaltigen MFI-Zeolithen konnte unter obigen Bedingungen sogar nur ein maximaler N<sub>2</sub>O-Abbau von 62 % erreicht werden.

30

Im Hinblick auf den bekannten Stand der Technik ergibt sich somit die Aufgabe, insbesondere für die  $\text{HNO}_3$ -Produktion ein wirtschaftliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, daß neben einem hohen  $\text{NO}_x$ -Abbau auch einen zufriedenstellenden  $\text{N}_2\text{O}$ -  
5 Abbau ermöglicht.

Insbesondere sollen auch bei einem unterstöchiometrischen  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis, insbesondere bei einem Verhältnis  $< 0,5$ , vorzugsweise  $< 0,1$ , wie diese nach Reduzierung des  $\text{NO}_x$ -Gehaltes resultieren, gute Ergebnisse für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau erzielt  
10 werden.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe und betrifft ein Verfahren zur Minderung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas vor Eintritt in die Restgasturbine durch  
15 eine Kombination zweier Stufen geführt wird, in der ersten Stufe der  $\text{NO}_x$ -Gehalt (De $\text{NO}_x$ -Stufe) und in der zweiten Stufe der  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt (De $\text{N}_2\text{O}$ -Stufe) des Gases reduziert wird, das  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 0,2, insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,1 und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem  
20 Katalysator gebracht wird, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladenen Zeolithe enthält.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise  $> 50$  Gew%, insbesondere  $> 70$  Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe.  
25 So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI- oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten.

Die für die De $\text{N}_2\text{O}$ -Stufe eingesetzten Katalytoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise  
30

geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B.  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B.  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ ) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese  
5 Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die Fe-Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen Fe-Zeolithe mit den  
10 geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilicate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen.  
15 Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Insbesondere eignen sich hier Zeolithe vom Typ MFI, BETA, FER, MOR und/oder MEL. Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß  
20 bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Katalysatoren in Kombination mit einer vorgeschalteten  $\text{DeNO}_x$ -Stufe so zwischen dem Absorptionsturm und der  
25 Restgasturbine angeordnet, daß das den Absorptionsturm verlassende Restgas zunächst bei Temperaturen von < 400 °C, insbesondere < 350 °C, in einen Reaktor (erste Stufe) geleitet wird, in dem der  $\text{NO}_x$ -Gehalt des Gases bis auf < 100 ppm reduziert wird (vgl. Abbildung 2). Der Betriebsdruck dieser ersten Stufe liegt vorzugsweise bei 1 bis 15 bar, insbesondere bei 4 bis 12 bar.

30 Die vorgeschaltete  $\text{DeNO}_x$ -Stufe entspricht einem üblicherweise in Salpetersäureanlagen entsprechend dem Stand der Technik eingesetztem Verfahren zur Minderung



der NO<sub>x</sub>-Emissionen. Der NO<sub>x</sub>-Gehalt des Restgases muß aber noch hoch genug sein, damit die kokatalytischen Effekte von NO oder NO<sub>2</sub> in der nachgeschalteten DeN<sub>2</sub>O-Stufe wirksam werden können.

- 5 Bei Betrieb der DeN<sub>2</sub>O-Stufe ohne vorgeschaltete DeNO<sub>x</sub>, d.h. bei einem Eingangsstrom mit in etwa äquimolaren Mengen an NO und N<sub>2</sub>O, ist eine Rückführung des gemäß  $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$  gebildeten NO<sub>2</sub> in den HNO<sub>3</sub>-Prozeß aufgrund der relativ geringen NO<sub>2</sub>-Konzentration von <2000 ppm unwirtschaftlich.
- 10 Der N<sub>2</sub>O-Gehalt des Gases bleibt in der DeNO<sub>x</sub>-Stufe im wesentlichen unverändert. So weist das Gas nach Verlassen der ersten Stufe üblicherweise einen NO<sub>x</sub>-Gehalt von 1 bis 200 ppm, vorzugsweise 1 bis 100 ppm, insbesondere 1 bis 50 ppm, und einen N<sub>2</sub>O-Anteil von 200 bis 2000 ppm, vorzugsweise 500 bis 1500 ppm auf. Nach Verlassen der DeNO<sub>x</sub>-Stufe resultiert ein NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,001 bis 0,5, vorzugsweise 0,001
- 15 bis 0,2, insbesondere 0,01 bis 0,1. Der Wassergehalt des Gases liegt sowohl nach Verlassen der DeNO<sub>x</sub>-Stufe, als auch der DeN<sub>2</sub>O-Stufe üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 1%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,8%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,5%.
- 20 Das so konditionierte Restgas wird nun in die nachgeschaltete DeN<sub>2</sub>O-Stufe geleitet, wo unter Ausnutzung eines kokatalytischen Effektes von NO<sub>x</sub> in Gegenwart des entsprechenden Zeolith-Katalysators ein Abbau des N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bewirkt wird.

- Es wurde überraschender Weise gefunden, daß in Gegenwart der gemäß der Erfindung
- 25 verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren der N<sub>2</sub>O-Abbau auch in Anwesenheit geringer Mengen an NO<sub>x</sub>, d.h. bei einem molaren NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis < 0,5 drastisch erhöht wird (vgl. Abbildung 1). Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt. So ist gemäß der vorliegenden Erfindung beispielsweise bei 450°C ein molares NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnis von 0,01 noch ausreichend, um in Gegenwart eines Fe-
- 30 ZSM-5-Katalysators, die N<sub>2</sub>O-Konzentration von 72% auf 33% abzusinken. Dies ist umso erstaunlicher, als im Stand der Technik der beschleunigte N<sub>2</sub>O-Abbau auf die bereits erwähnte stöchiometrische Umsetzung von N<sub>2</sub>O mit NO zurückgeführt wird. NO<sub>x</sub>

scheint bei hinreichender Temperatur und kleinem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis die Rolle eines homogenen Cokatalysators zu übernehmen, welcher den  $\text{N}_2\text{O}$  Abbau gemäß  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$  beschleunigt. Bei einem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis in den vorstehend genannten Grenzen ist ein maximaler Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in der nachgeschalteten  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe möglich. Sobald das Verhältnis unter 0,001 abfällt, sinkt auch der  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau auf nicht mehr zufriedenstellende Werte ab (vergleiche Beispiel 5). Nach Verlassen der  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe liegt der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

Dabei wird die Betriebstemperatur der  $\text{DeN}_2\text{O}$ -Stufe insbesondere bestimmt durch den gewünschten Abbaugrad an  $\text{N}_2\text{O}$  und die im Restgas enthaltene Menge an  $\text{NO}_x$ , ist aber auch, wie dem Fachmann bekannt ist und wie nahezu alle Prozesse der katalytischen Abgasreinigung, in weitem Umfang abhängig von der Katalysatorbelastung, d.h. von dem auf die Katalysatormenge bezogenen Durchsatz an Abgas. Vorzugsweise liegt die Betriebstemperatur der zweiten Stufe im Bereich von 300 bis 550 °C, insbesondere im Bereich von 350 bis 500 °C, bei einem Druck im Bereich von 1 bis 15 bar, insbesondere 4 bis 12 bar. Mit steigendem Druck verstärkt sich die cokatalytische Wirkung von  $\text{NO}_x$  auf die  $\text{N}_2\text{O}$  Zersetzung, so dass durch Druckerhöhung eine weitere Absenkung der Betriebstemperatur ermöglicht wird.

Desweiteren ist der Gehalt an Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{O}$ , der je nach Betriebsweise und Verfahrensvariante der Salpetersäureproduktion in gewissen Grenzen schwanken kann und eine inhibierende Wirkung auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Umsatz ausübt, bei Ermittlung bzw. Festlegung der Betriebstemperatur zu berücksichtigen. Der  $\text{O}_2$ -Gehalt liegt im Bereich von 1 bis 5 Vol.% insbesondere im Bereich von 1,5 bis 4 Vol.%.

Mit den gemäß der Erfindung verwendeten eisenhaltigen Zeolith-Katalysatoren läßt sich damit bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 550 °C, vorzugsweise 350 bis 500 °C ein Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  von > 90%, insbesondere > 95% erzielen. Mit steigender Temperatur ist es möglich, auch bei einem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,01 noch einen zufriedenstellenden  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau zu erreichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es durch Kombination einer DeNO<sub>x</sub>-Stufe und einer DeN<sub>2</sub>O-Stufe den NO<sub>x</sub>- und N<sub>2</sub>O-Gehalt des Restgases bei der Salpetersäureherstellung bis auf minimale Werte zu reduzieren. Durch Anordnung der DeNO<sub>x</sub>-Stufe vor der DeN<sub>2</sub>O-Stufe und zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine ist das erfindungsgemäße Verfahren auf Grund des monoton ansteigenden Temperaturprofils außerdem sehr wirtschaftlich.

Ferner ist die Prozeßführung bei einer Anordnung beider Stufen vor der Dekompressionsturbine besonders vorteilhaft, da beide Stufen unter Druck (je nach HNO<sub>3</sub>-Verfahrensvariante zwischen 4 und 11 bar) betrieben werden können, was eine Reduzierung des effektiv notwendigen Reaktor- bzw. Katalysatorvolumens bedingt.

Durch Betrieb der DeNO<sub>x</sub>-Stufe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen ist darüberhinaus auch beim Anfahren der Anlage, bei dem nur wenig Prozeßwärme zur Verfügung steht, eine hinreichende Minderung des NO<sub>x</sub>-Gehaltes gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil der Anordnung beider Stufen zwischen Absorptionsturm und Restgasturbine in einem monoton steigenden Temperaturprofil liegt darin, daß das die erfindungsgemäße Kombination verlassende Restgas ohne vorherige Abkühlung und ohne weitere Maßnahmen zur Abgasreinigung direkt der Restgasturbine zur optimalen Rückgewinnung der Kompressions- und Wärmeenergie zugeführt werden kann.

Beispiele:

DeNOx-Stufe:

Vorgeschaltet dem DeN<sub>2</sub>O-Katalysator kam als DeNOx-Katalysator ein klassischer  
5 SCR-Katalysator auf V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-/TiO<sub>2</sub> Basis (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J.  
Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Band 4, Seiten 1633-1668) wie  
beschrieben unter Verwendung von NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel zum Einsatz. Dieser  
wurde betrieben bei einer Temperatur von 350°C. In Abhängigkeit von der zugeführten  
Menge an NH<sub>3</sub> wurden am Ausgang der DeNOx-Stufe verschiedene Gehalte an NO<sub>x</sub>  
10 und damit NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O-Verhältnisse eingestellt.

DeN<sub>2</sub>O-Stufe:

Die Herstellung eines eisenhaltigen MFI-Katalysators erfolgte durch Festkörper-  
Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form  
15 (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden  
aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek, Appl. Catal.  
184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823 K kalziniert, gewaschen und  
20 über Nacht bei 383 K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die  
Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern (2x2mm).

Die Versuche wurden in einer stationär betriebenen Durchflußapparatur mit online  
Analytik bei einer Raumgeschwindigkeit von jeweils 10.000 h<sup>-1</sup> durchgeführt.

25 Die Zusammensetzung des Feed betrug:

1000 ppm	NO <sub>x</sub>
1000 ppm	N <sub>2</sub> O
0,5% vol	H <sub>2</sub> O
2,5% vol	O <sub>2</sub>
Rest	N <sub>2</sub>

Durch Variation der zugesetzten Menge an  $\text{NH}_3$  konnten folgende Restkonzentrationen an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  erhalten werden:

Beispiel	zugesetzte Menge $\text{NH}_3$	Resultierende $\text{NO}_x$ -Konzentration (nach DeNOx-Stufe bei 350°C)	Resultierendes $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis (nach DeNOx-Stufe)	Resultierende $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration (nach De $\text{N}_2\text{O}$ -Stufe bei 475°C)
1	500 ppm	500 ppm	0,5	40 ppm
2	800 ppm	200 ppm	0,2	54 ppm
3	950 ppm	50 ppm	0,05	81 ppm
4	990 ppm	10 ppm	0,01	99 ppm
5	1000 ppm	<1 ppm	<0,001	462 ppm

5

Wie den oben angeführten Beispielen zu entnehmen ist, ist ein hoher  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau bis zu einem  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,001, insbesondere 0,01 möglich. Sinkt das Verhältnis unter diesen Grenzwert ab, so ist ein hinreichender Abbau nicht mehr gewährleistet, auf Grund der nicht mehr ausreichenden kokatalytischen Funktion von  $\text{NO}_x$ .

10

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Minderung der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration aus dem Restgas der Salpetersäureproduktion, wobei das den Absorptionsturm verlassende Restgas  
5 vor Eintritt in die Restgasturbine durch eine Kombination zweier Stufen geführt wird und in der ersten Stufe der  $\text{NO}_x$ -Gehalt und in der zweiten Stufe der  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt des Gases reduziert wird, das  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$ -Verhältnis vor Eintritt des Gases in die zweite Stufe im Bereich von 0,001 bis 0,5 liegt und dieses Gas in der zweiten Stufe in Kontakt mit einem Katalysator gebracht wird, welcher im  
10 wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolith vom Typ MFI sind.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.  
20
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der ersten Stufe  $<400^\circ\text{C}$  ist, vorzugsweise  $<350^\circ\text{C}$ .  
25
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der zweiten Stufe im Bereich von  $300$  und  $550^\circ\text{C}$ , vorzugsweise im Bereich von  $350$  und  $500^\circ\text{C}$ , liegt.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß beide Stufen bei einem Druck im Bereich von 4 bis 12 bar betrieben werden.  
30

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe nach dem SCR-Verfahren betrieben wird.

5

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt des Gases nach Verlassen des Absorptionsturms und vor Eintritt in die erste oder zweite Stufe im Bereich von 0,05 bis 1 Vol%, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,8 Vol%, liegt.

10

10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach Verlassen der ersten Stufe einen  $\text{NO}_x$ -Gehalt im Bereich von 1 bis 200 ppm und einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt im Bereich von 200 bis 2000 ppm, und nach Verlassen der zweiten Stufe einen  $\text{NO}_x$ -Gehalt von 1 bis 200 ppm und einen  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt im Bereich von 0 bis 200 ppm aufweist.

15

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau von  $> 90\%$ , insbesondere  $> 95\%$  erreicht wird.

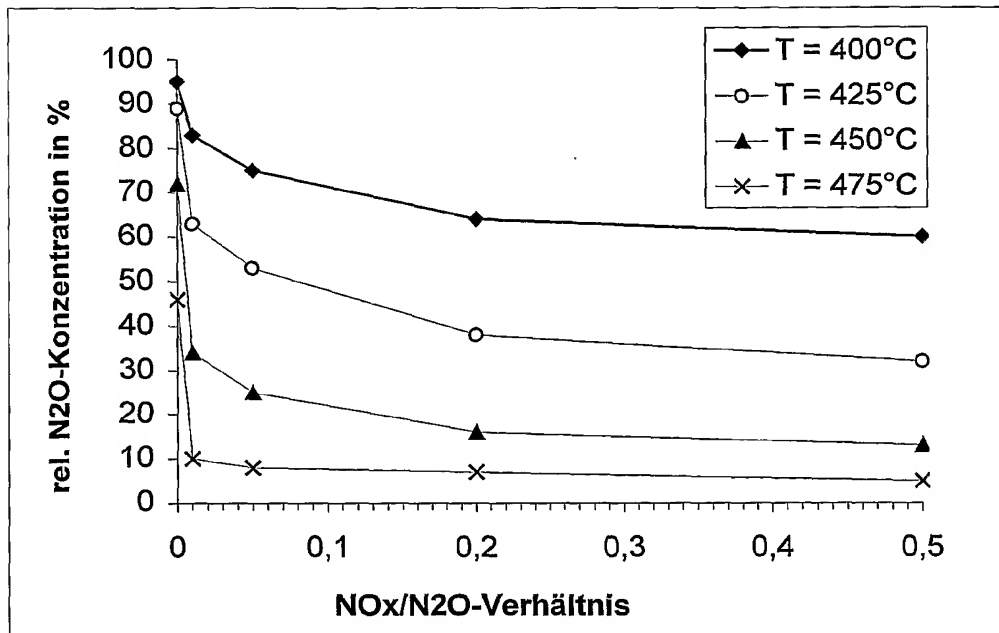


Abbildung 1

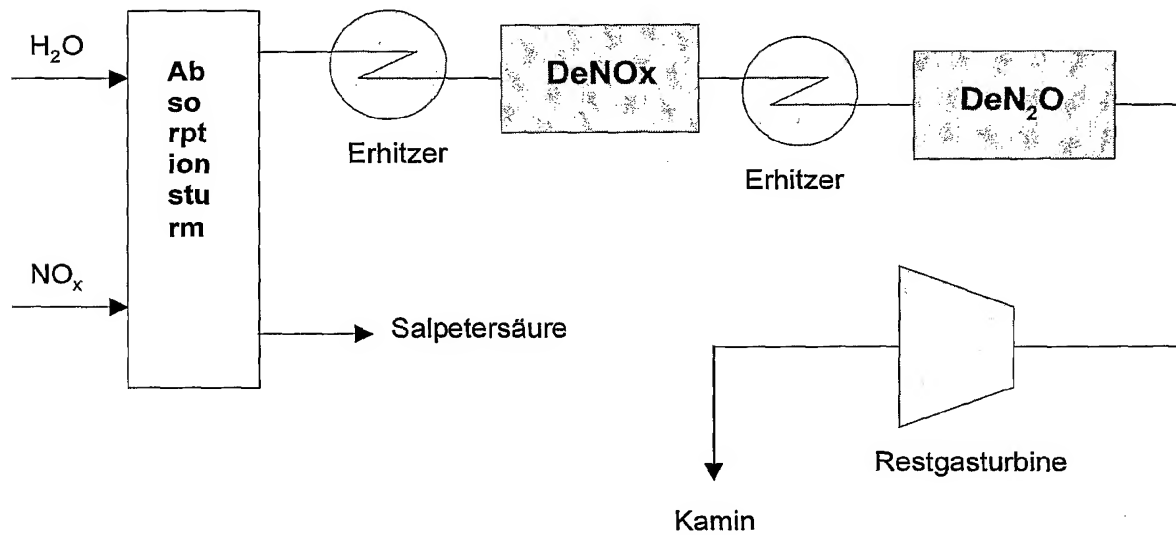


Abbildung 2